

ИЗОТОПИЯ КАРБОНАТОВ РУДОВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД ВОРОНЦОВСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ)

Сорока Е.И.¹, Азовскова О.Б.¹, Ровнушкин М.Ю.¹, Притчин М.Е.¹, Смолева И.В.², Лютоев В.П.²,
Солошенко Н.Г.¹, Стрелецкая М.В.¹, Зайцева М.В.¹

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, soroka@igg.uran.ru

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Воронцовское месторождение относится к золото-мышьяковисто-сульфидной формации и по ряду минералого-геохимических характеристик отвечает карлинскому типу [Мурзин и др., 2010; Murzin et al., 2016]. Оно локализовано в краевой части Ауэрбаховского андезитоидного вулканоплутонического комплекса, представленного вулканогенно-осадочными породами с линзами девонских известняков (D₁), и приурочено к Краснотурьинскому рудному полю [Грабежев и др., 2014]. Широко распространены дайки среднего и основного состава (от долеритов и пироксен-плаггиоклазовых порфиринов до кварцевых диоритов). Интрузивные породы рудного поля представлены диоритами и гранодиоритами. Широко распространены дайки диабазов и диоритов. Вблизи

контакта с интрузией были сформированы золотоносные скарны и кварцевые жилы. Один из главных коллекторов золота на месторождении – карбонатные брекчии. Рудовмещающие породы изменены гидротермальными процессами, широко развиты карбонатные и кварц-карбонатные жилы, часто с сульфидной и реальгаровой минерализацией.

Изотопные исследования С-О жильных карбонатов Воронцовского месторождения проводились в ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Разложение карбонатов в ортофосфорной кислоте и измерение изотопного состава углерода и кислорода методом проточной масс-спектрометрии в режиме постоянного потока гелия (CF-IRMS) производились на аналитическом комплексе фирмы ThermoFisher

Таблица 1. Изотопные значения $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ и ширина линий ЭПР-спектра Mn^{2+} карбонатов Воронцовского месторождения

№ п.п.	Образец, минерал, место отбора	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW	ЭПР, DB, Mn^{2+} , мТ
1	Вор 2/15, кальцит, жила в метасоматически измененном туфоалевролите	-2.66	13.24	4.5
2	Вор 3/15, доломит, кварц, кальцит	-2.53	15.97	0.25
3	Вор 6/15, Mg-кальцит, кварц, контакт с дайкой Рх-порфирита в туфоалевролите	-1.20	14.69	1.7
4	Вор 7/15к, кальцит, кварц, жила в туфоалевролите, Северный карьер, южная часть, гор. 55	0.45	17.51	0.25
5	Вор 9/15ж, доломит, кварц, кальцит, жила из контакта известняков с вулканитами, Северный карьер, северная часть, гор. 55	-1.31	14.89	2.5
6	Вор 10/15, кальцит, кварц, доломит, контакт с вулк., гор.55, Сев.карьер	0.05	15.12	2.5
7	Вор 12/15, кальцит, доломит, кварц, жила из контакта известняков с вулканитами, Северный карьер, северная часть, гор. 50	-1.20	13.44	
8	Вор 14/15, доломит, кальцит, кварц, жила из контакта известняков и лампроитов	-4.51	12.95	4.3
9	Вор 17/15, кальцит, кварц, известняк	1.17	23.36	0.4
10	Вор 72-1, кальцит, известк. брекчия, Сев. карьер, гор.55	1.46	17.19	
11	Вор 62-9, кальцит, извест. брекчия, Сев.карьер, гор. 65	1.30	21.12	
12	Вор 62-14, кальцит, изв. брекчия, Сев. карьер, гор. 65			

Примечание. Минеральный состав карбонатов определен методом PCA на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu), лаборатория ФХМИ ИГГ УрО РАН, оператор О.Л. Галахова.

Таблица 2. Rb-Sr изотопные анализы карбонатов Воронцовского месторождения

Проба	Rb, ppm	Sr, ppm	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$
72-1	14.73	271.59	0,1569	0,0019	0,708319	0,000017
10-15	0.44	123.74	0.0102	0.0002	0.707417	0.000017
62-14	3.23	154.92	0.0603	0.0007	0.707720	0.000017
62-9	2,74	149,72	0,0530	0,0006	0,707877	0,000019
2-15	0,17	196,94	0,0025	0,0001	0,706112	0,000006
7-15	0,38	170,33	0,0064	0,0001	0,706532	0,000013

Scientific (Бремен, Германия), включающем в себя систему подготовки и ввода проб GasBench II, соединенную масс-спектрометром DELTA V Advantage. Значения $\delta^{13}\text{C}$ даны в промилле относительно стандарта PDB, $\delta^{18}\text{O}$ – стандарта SMOW. При калибровке использованы международные стандарты NBS 18 и NBS 19. Ошибка определения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ составляет $\pm 0.15\text{‰}$ (1σ). Исследования жильных карбонатов методом ЭПР (электронного парамагнитного резонанса) проводились на радиоспектрометре SE/X-2547 Radio PAN. Спектры ЭПР записывались с порошковых навесок 20-40 мг исходных и прогретых образцов при температурах 350 и 600° C в течение 30 мин. Запись производилась при комнатной температуре в автоматическом режиме. Результаты представлены в таблице 1.

Наблюдается облегчение изотопного C и O (табл. 1) от кальцита из мраморизованных известняков, $\delta^{13}\text{C}$ (1.17‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (23.36‰), характерное для морских карбонатов, до кальцитов из туфоалевролита (-2.66-2.53‰) и даек основного состава $\delta^{18}\text{O}$ (12.95-18.61‰). По данным [Мурзин и др., 2010; Замятина и др., 2016], в процессе формирования золоторудных парагенезисов месторождения образуется карбонат с последовательным облегчением изотопного состава C и O в ряду: рудоносные известковые брекчии–джа-спероиды–скарны–кварцевые жилы. Исследования карбонатов методом ЭПР показали, что облегченным значениям $\delta^{13}\text{C}$ соответствуют наиболее широкие линии спектра вхождения Mn^{2+} в карбонаты (табл. 1), что свидетельствует о более дефектной структуре карбоната, т.к. высоко дефектные разности соответствуют условиям образования в присутствии флюидов, обогащенных рудными элементами [Вотяков и др., 1996]. Часть исследованных карбонатов (Вор17/15, 5/15, 3/16) по спектрам Mn^{2+} соответствуют карбонатам вмещающих известняков, осадочным морским образованиям. Предполагается, что они являются метаморфогенными образованиями.

Исследование Sm-Nd изотопной системы и пробное Rb-Sr датирование карбонатов Воронцовского месторождения было проведено по 6 пробам монофракций кальцита, отобранных вручную под

бинолупой, в ИГГ УрО РАН (ФХМИ). Процедура химической подготовки образцов к измерению концентраций и изотопного состава Sm, Nd, Rb, Sr состояла из разложения проб, выделения суммы редких земель, разделения Sm, Nd, Rb, Sr. Разложение проб проводилось смесью HF и HNO_3 в соотношении 5:1 и 1:1 в зависимости состава образца в посуде Savillex™. Перед разложением, исходя из условий оптимального смешения и минимизации погрешностей, к навеске добавляли трассер ^{149}Sm - ^{150}Nd . Хроматографическое выделение проводилось: ступенчатым элюированием 2.3 н и 3.9 н HCl на колонке с катионитом Bio-Rad AG 50x8 (200-400 меш) и выделение Sm, Nd из суммы РЗЭ – на колонке со смолой LN7A и градиентным элюированием 0.3 н и 0.7 н HCl. Определение концентраций и изотопного состава Sm, Nd, Rb, Sr выполнено масс-спектрометрическим методом на приборах ELAN-9000 и Neptune Plus. Коррекцию масс-дискриминации на Neptune Plus проводили с использованием внутреннего стандарта Eu. Раствор Eu добавляли к исследуемым образцам непосредственно перед измерением. Отношение Eu для коррекции получено путем многократного измерения стандарта Nd (Neptune test solution) с добавлением раствора Eu ($^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu} = 0.917$). Типичные погрешности при анализе изотопного состава Sm, Nd, выделенных смесей образцов с трассером для отношений $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ не превышали 0.00056 и 0.000031 % ($\pm 2\sigma$) соответственно и контролировались путем анализа аттестованного международного стандарта BCR-2. Расчеты параметров изохроны проводились с использованием программы ISOPLOT 3-v3.71_r5 [DePaolo, 1998].

Для кальцита (обр.72-1,10-15,62-14) был выполнен расчет на возраст 429.8 ± 2.9 Ma. Начальное $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7073537 \pm 0.0000071$. MSWD = 0.60. Значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (табл. 2) свидетельствуют о коровых источниках флюида. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.706112-0.706532) относятся к кальцитам жил из туфоалевролитов. По данным [Мурзин и др., 2010], изотопное отношение в карбонатах вмещающих пород и руд Воронцовского месторождения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7048$ -0.7079, что предполагает наличие двух изотопных резервуаров:

Таблица 3. Изотопный состав Sm-Nd в жильных карбонатах Воронцовского месторождения

проба	Sm, ppm	Nd, ppm	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	ϵNd
72-1	5.066	26,23	0,11678	0,00005	0,511933	0,00005	-3,0
62-9	1.470	7.64	0.11630	0.00062	0,512119	0.00060	0,7
62-14	0.902	4.56	0.11951	0.00002	0,511983	0.00003	-2,0
2-15	1.098	6.70	0.09915	0.00002	0,511903	0.00003	-3,5
7-15	2.767	12,13	0.13797	0.00001	0,511899	0.00002	-3,6
10-15	0.907	4.00	0.13716	0.00142	0,512672	0.00128	11,5

метаморфогенного флюида, уравновешенного с известняками, и магматогенного флюида. Изотопное датирование циркона из цемента рудоносных карбонатных брекчий (SHRIMP) дало конкордантный возраст 518.5 ± 3.7 Ма. Предполагается [Мурзин и др., 2010], что циркон попал в глинистую фракцию известняка, а затем и в цемент брекчий, при размыве более древних отложений. Значение возраста кальцита 429.8 ± 2.9 Ма может указывать на унаследование новообразованным карбонатом Rb-Sr изотопной системы карбонатов из силурийских вулканогенно-осадочных отложений. Нужно отметить, что данный кальцит имеет $\delta^{13}\text{C}$, близкое к морским известнякам, а по ширине спектра Mn^{2+} соответствуют мало дефектным кристаллам (табл. 1).

Значения $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ варьируют от 0.09915-0.13797, а $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ - 0,511899-0,512672 (табл. 3). Для кальцитов известняков и рудоносных брекчий был выполнен расчет ϵNd на возраст 430 Ма. Значения ϵNd - от -3,6 до 11,5. По данным [Крупенин и др., 2016] для рифейских известняков Южного Урала отрицательные значения ϵNd характерны для пород, возникших при переработке коровых образований. Источником Nd для известняков может являться океаническая вода (осадочные карбонаты 0.21-0.23). Высокое положительное значение $\epsilon\text{Nd}=11.5$ относится к карбонату из контакта с измененными вулканитами. Изотопный состав гранитоидов и жильного карбоната Краснотурьинского рудного поля, по данным [Грабежев и др., 2014], свидетельствует о глубинной природе флюида: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – 0.70503-0.70520, U-Pb возраст циркона из кварцевого диорита составляет 407.7 ± 1.6 Ма (СКВО 1.5).

Таким образом, полученные Rb-Sr и Sm-Nd изотопные данные карбонатов рудовмещающих пород Воронцовского месторождения свидетельствуют о преимущественно коровой природе флюида, причем метаморфогенный карбонат возможно наследует Rb-Sr изотопную систему карбоната из более древних отложений. С-О изотопные значения жильных карбонатов из измененных вулканитов Воронцовского месторождения не исключают влияния глубинного магматического флюида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вотяков С.Л., Масленников В.В., Борисов Д.Р., Краснобаев А.А. Марганец – индикатор условий образования карбонатов на колчеданных медно-цинковых месторождений Южного Урала (Россия) // Геология рудных месторождений. 1996. Т.38, № 6. С. 558-569.
2. Грабежев А.И., Ронкин Ю.Л., Пучков В.Н., Гердес А., Ровнушкин М.Ю. Краснотурьинское медно-скарновое рудное поле (Северный Урал): U-Pb возраст рудоконтролирующих диоритов и их место в схеме металлогении региона // Докл. Акад. Наук, 2014. Т. 456. № 4. С. 1-5.
3. Замятина Д.А., Мурзин В.В. Источники вещества и флюида при формировании золото-сульфидного оруденения Ауэрбаховского вулcano-плутонического пояса на Северном Урале // Литосфера, 2016, № 1. С. 169-177.
4. Крупенин М.Т., Кузнецов А.Б., Константинова Г.В. Sr-Nd систематика и распределение РЗЭ в типовых магнетитовых месторождениях нижнего рифея Южно-Уральской провинции // Литосфера, 2016. № 5. С. 58-80.
5. Мурзин В.В., Сазонов В.Н., Ронкин Ю.Л. Модель формирования Воронцовского золоторудного месторождения на Урале (карлинский тип): новые данные и проблемы // Литосфера, 2010, № 6. С. 66-73.
6. DePaolo D.J. Neodinium isotope geochrmistry: an introduction. Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. 187 p.
7. Murzin, V.V., Naumov, E.A., Azovskova, O.B., Varlamov, D.A., Rovnushkin, M.Yu., Pirajno, F., The Vorontsovskoe Au-Hg-As ore deposit (Northern Urals, Russia): Geological setting, ore mineralogy, geochemistry, geochronology and genetic model, Ore Geology Reviews (2016), doi:10.1016/j.oregeorev.2016.10.037.